

川鉄化学株式会社 水島工場 納
ベンゼン製造用水素精製装置
 Hydrogen Purification Plant for Benzene Manufacture

木 村 茂* 沼 田 昭 浩*
 Shigeru Kimura Akihiro Numata

要 旨

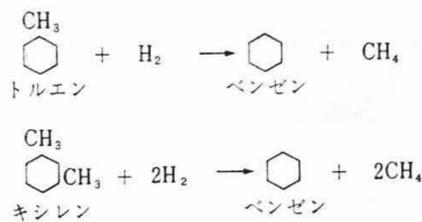
川鉄化学株式会社水島工場に納入した水素精製装置はベンゼン製造設備オフガスより深冷分離法により水素を回収する装置である。

本装置は昭和43年秋に据付完了、試運転終了後、直ちに営業運転にはいった。

1. 緒 言

水素ガスの需要の増加から、これまで燃料としてのみ利用されていたガス源より水素を回収する深冷方式の水素精製装置が注目されるようになってきている。石油の分解、改質あるいはガス軽油に含まれるアルキル芳香族を水素化脱アルキルして、ベンゼンを製造する設備においても脱硫、脱アルキル用として使用する水素添加用の水素ガスを、水添反応により発生したオフガスから深冷分離装置によって水素ガスを回収し再び水添用水素として使用する方法がとられるようになってきた。国内でもすでに2社が稼働中で現在計画中のものを含めると、ここ1~2年のうちに数社が稼働にはいることになっている。昭和43年日立製作所は外国技術にたよらない独自の技術で開発したプラントを川鉄化学株式会社水島工場に納入し、現在好調に運転を続けている。本装置は川崎重工業株式会社が川鉄化学株式会社水島工場に一括建設した Houdry 法ライトールプラントの一部を構成するものである。このプラントはライトール(石炭系の軽質油)を原料として、水素化脱アルキル法によりベンゼンを製造するベンゼン製造設備で、概略フローは図1のようになっている。

ライトール中のトルエン、キシレンに水素添加すると次のような反応によりベンゼンおよびメタンを生成する。



生成メタンは未反応水素と混合した状態で反応塔を出てくるので、メタンを分離して水素純度を上げれば未反応水素は反応塔へ戻されて再使用することができる。このメタンを深冷分離法にて除去するのが本水素精製装置である。

図2は川鉄化学株式会社水島工場納、水素精製装置の全景を示したものである。

2. 装置仕様

2.1 原料ガス

本装置の原料ガスは図1に示すようにライトールプラント反応塔オフガスより酸性ガス除去、重質炭化水素除去などの予備精製が行われた後の状態で供給された。原料ガスの供給状態は表1に示すとおりである。

2.2 製品ガス

製品ガスは水素ガスとメタンガスの二つだけである。水素は図1

* 日立製作所日立工場

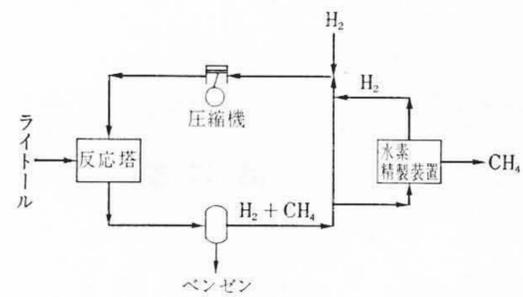


図1 Houdry 法ライトールプラント

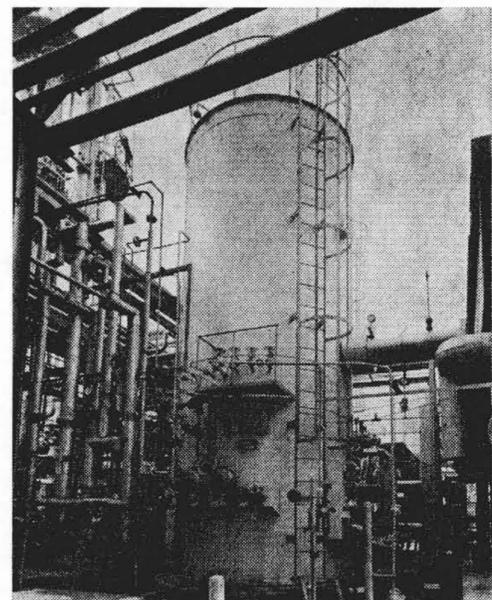


図2 水素精製装置全景

表1 原料ガス仕様

ガス	量 (Nm ³ /h)	仕様	
		常用	最大
水素	H ₂	73.30	3,005
メタン	CH ₄	21.82	3,335
エタン	C ₂ H ₆	4.02	
プロパン	C ₃ H ₈	0.70	
ブタン	C ₄ H ₁₀	0.02	
ベンゼン	C ₆ H ₆	0.03	
トルエン	C ₇ H ₈	0.11	
圧力 (kg/cm ² G)	常用	52.7	
	最大	56.2	
温度 (°C)		40	

に示すように圧縮機で圧縮後、再びライトールプラント水添用水素として送り込まれる。

製品ガスの仕様は表2に示すとおりである。

表2 製品ガス仕様

水素ガス	流量 (Nm ³ /h)		常用	最大
			2,382	2,660
メタンガス	組成 (Vol.%)	水素	H ²	90.00
		メタン	CH ₄	10.00
ガス	圧力 (kg/cm ² G)		常用	最大
			50.6	54.1
温度 (°C)		0~15		
メタンガス	流量 (Nm ³ /h)		常用	最大
			619	691
組成 (Vol.%)	水素	H ²	9.52	
	メタン	CH ₄	67.49	
エタン	エタン	C ₂ H ₆	19.52	
	プロパン	C ₃ H ₈	3.38	
ブタン	ブタン	C ₄ H ₁₀	0.09	
	圧力 (kg/cm ² G)		1.5	
温度 (°C)		0~15		

表3 ガスの物理定数

	分子量	沸点 (°C)	融点 (°C)	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (atm)
H ₂	2.016	-252.7	-259.1	-239.9	12.8
CH ₄	16.04	-161.4	-182.5	-82.5	45.6
C ₂ H ₆	30.07	-88.6	-182.8	32.1	48.6
C ₃ H ₈	44.10	-42.2	-187.7	96.8	42.0
n-C ₄ H ₁₀	58.12	-0.5	-138.3	153.2	35.7
C ₆ H ₆	78.1	80.1	+5.5	288.5	46.6
C ₇ H ₈	92.1	136.3	-95.0	344.0	41.6

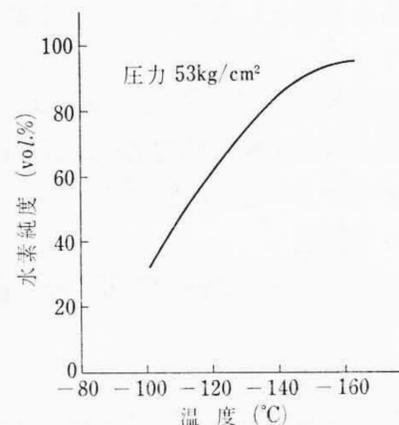
3. 原理

深冷分離法は取り扱うガスの組成、製品ガスの純度および寒冷製造機構によってプロセスが決定され、吸着、分縮、蒸留の三つの操作の組合せによって構成される。吸着はガス中の微量成分を除去するための操作であり、分縮は沸点の異なる成分を含む混合ガスを冷却により高沸点成分の多く含まれる凝縮物と、低沸点成分を多く含む未凝縮ガスの二つの部分に分離することである。蒸留は冷却加熱を合わせて行ない沸点差により2成分に分離する操作である。本装置は原料ガス中に含まれている水素を精製分離するため低温部で固化する水分(凝固点0°C)、ベンゼン(凝固点+5.5°C)を吸着により除去する吸着操作と、これら不純物を除去後冷却によって90 Vol %以上の水素に分離する分縮操作の二つの操作で分離が行なわれ、いちばん複雑な蒸留操作を必要としないので非常に簡単なプロセスとなっている。これは水素以外の成分であるメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素が表3に示すように水素に比べかなり沸点が高く、しかも窒素、一酸化炭素、酸素などの低沸点ガスがほとんど含まれていないためである。

3.1 吸着

本装置における吸着工程は予冷工程でフロン22冷媒の蒸発潜熱によって約5°Cまで冷却され、一部凝縮除去したあとの微量の水分、トルエン、ベンゼンを除去するもので、原料ガスの圧力が53 kg/cm²Gの場合、吸着塔の入口で水分は160 ppm、トルエンは230 ppm、ベンゼンは300 ppmで吸着塔に供給される。吸着塔では低温部での閉塞事故を未然に防止するためにも水分は露点で-50°C以下、ベンゼンは数 ppm 以下まで除去する必要がある。このような低濃度に水分、ベンゼンを吸着除去するための吸着塔を設計する上の重要なポイントは次の点である。

- (1) 設計吸着容量 [wt %]
- (2) 再生温度 [°C]
- (3) 再生ガス量 [Nm³/h] と再生時間。

図3 水素純度と温度 (H₂-CH₄)

ゲルなどにより水分を吸着除去するための吸着塔の設計条件はこれまでかなりの深冷分離装置で用いられているのでデータも豊富にあり、またわれわれも空気分離装置、窒素洗浄装置、エチレンプラントなどでかなりの経験をつんでいるので吸着塔を設計するうえになんら問題はなかったが、微量のベンゼンを吸着によりさらに低濃度まで除去した例はほとんどないので、日立製作所日立研究所で行なった吸着、脱着実験によるデータをもとに吸着塔の設計を行なった。

3.2 分縮

分縮の理論計算は次の式によって行なわれる。

$$L = \sum \frac{F_i}{1 + K_i \frac{V}{L}}$$

ここに、 F_i : 原料ガス中の i 成分の濃度(モル分率)

V : 未凝縮ガス量(モル)

L : 凝縮液量(モル)

K_i : 原料ガス中 i の成分の気液平衡係数

以上の式の中で最も重要な値が気液平衡係数である。われわれは日立製作所日立研究所で開発した低温における気液平衡係数測定装置によって水素、メタン2成分系の圧力53 kg/cm²G、-100~-150°Cの範囲での気液平衡係数の測定を行ない、それからのデータより物質収支の決定を行なった。水素の純度は深冷部の最終冷却温度によって決定され、最終冷却温度は深冷気液分離器で分離された液化メタン留分の膨張後の温度により決定される。水素純度90%の場合、図3に示すように最終冷却温度は-148°Cとなり、膨張後のメタン温度は-150°Cでよいので膨張後の圧力は1~2 kg/cm²Gとなる。

このほかオフガスの組成が水素のほかメタン、エタン、プロパンなどでほとんど窒素、一酸化炭素、酸素、アルゴンなどのガスを含んでいないガス源、たとえば石油精製オフガス、エチレン製造装置の副生ガスなどにこの方法をそのまま適用して90 Vol %以上の水素ガスを精製することができる。

3.3 寒冷の製造

深冷分離法により水素ガスを精製分離するには当然寒冷製造機構が必要となる。それは次の諸原因によって寒冷が損失するからである。

- (1) 装置自体が低温であるためその機器表面から寒冷の損失がある。
- (2) 熱交換器の温端温度差は熱交換器の性能がどんなによってもゼロとなることはできず、製品ガスは原料ガスより3~5°C低温で出ていくため寒冷損失がある。
- (3) 装置の起動には機器を冷却するため特に大量の寒冷が必要である。

これらの和が必要寒冷量となる。

装置に寒冷を与える方法として次の三つの方法がある。

(1) 熱ポンプ

フロン、アンモニア、プロパン、プロピレンさらにエチレン、メタンなどの冷媒ガスを圧縮し外部冷源により液化後、低圧に膨張し蒸発潜熱を奪うことにより冷却する。

(2) 等エンタルピ膨張

ガスを細孔を通して高圧から断熱膨張させて温度を降下させて冷却を行なう。

(3) 等エントロピ膨張

外部に仕事を与えながらガスを膨張させると大きな温度降下が起こりこれにより冷却する。

三つの方式のうちどれを採用するかによってプロセスは大きく変わってくるが、本プラントは原料ガスの圧力が約 $53\text{kg/cm}^2\text{G}$ と高圧でしかもメタン以上の高沸点成分が約30%と比較的多量含まれているため、約 -145°C の冷却により凝縮液化したメタン留分を $53\text{kg/cm}^2\text{G}$ から $1\sim 2\text{kg/cm}^2\text{G}$ に膨張させて、じゅうぶん寒冷回収を行えばかなりのジュールトムソン効果となり、ひいてはかなりの寒冷発生となる。しかし原料ガスが常に一定のガス組成で操業されることは先ず考えられず、また起動時の寒冷発生を考慮した場合凝縮液化したメタン留分の膨張だけでは寒冷がじゅうぶんとはいえないので、約 -70°C とかなり低温のフロン2元冷凍機(フロン22とフロン13)を採用している。

4. 特長

次に本装置の特長を列挙する。

4.1 寒冷発生は原料ガスの膨張+フロン冷凍

膨張タービン、膨張エンジンなど低温の回転機械を使用しない原料ガス自体の膨張によるジュールトムソン効果と、多数実績のある汎用のフロン22(-20°C 冷媒)とフロン13(-70°C 冷媒)の2元冷凍方式の冷凍機を使用しているので保守、運転が非常に簡単である。

4.2 ベンゼン、水分の吸着法による除去

ベンゼン(凝固点 $+5.5^\circ\text{C}$)、水分(凝固点 0°C)など深冷部で固化する有害成分は保冷槽にはいるまえに活性炭、ゲルによって完全に除去されているので長時間の連続運転ができる。

4.3 吸着塔の再生ガスを外部より供給する必要がない

吸着塔の再生(加熱、冷却)ガスは製品水素ガスを使用しているので、外部より再生ガスを供給する必要がなくユーティリティ原単位が低い。

4.4 低温機器は保冷槽に収容

5°C 以下の機器、配管、弁類などは図4に示したようにパッケージ形保冷槽(機器、配管、弁類などは工場内で組込み済)に収容されているので据付が非常に簡単である。

4.5 製品水素ガスの圧力損失が小さい

寒冷発生用のジュールトムソン膨張は製品水素ガスラインで取らない方式となっているため、製品水素ガスの圧力損失が非常に小さい。

5. プロセスの説明

図5は川鉄化学株式会社水島工場に納入したベンゼン製造用水素精製装置のフローシートを示したものである。以下フローシートについて説明する。

硫化水素、炭酸ガス、ベンゼンを除去されたあとの原料ガスはまず予冷器①に供給される。ここで原料ガスは 0°C で蒸発するフロン22冷媒により約 5°C まで冷却され、原料ガス中に含有するトルエン、水分が凝縮される。予冷器①を出た気液混合の原料ガスは気

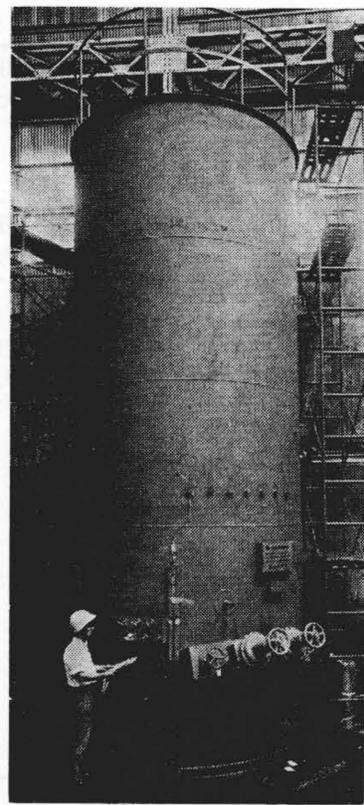


図4 工場内に完成した水素精製装置保冷槽

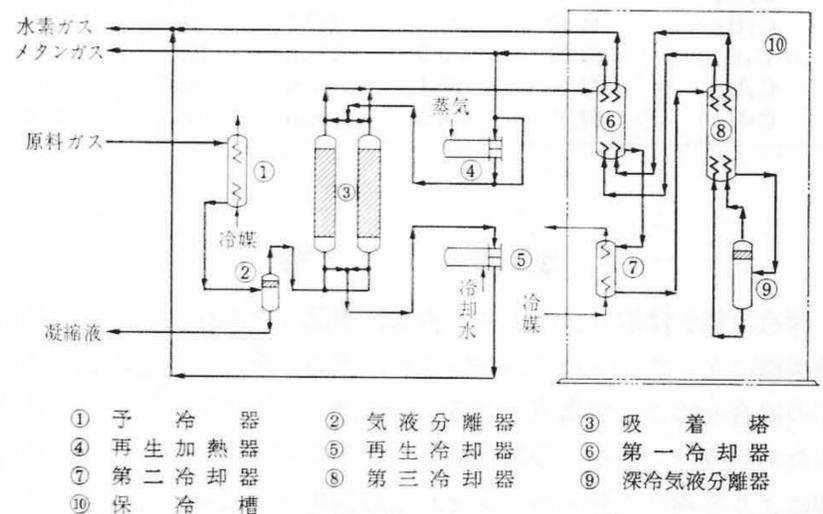


図5 水素精製装置フローシート

液分離器②にて凝縮液を分離する。未凝縮ガスは気液分離器②の頂部より次の吸着塔③に送られ底部に蓄積した凝縮液は規定液面に達したら自動的に排出される。吸着塔③に送られた原料ガスから微量のベンゼン、トルエン、水分が吸着除去される。吸着塔③は2基設置され切換使用される。水分除去のための活性アルミナとベンゼン、トルエン吸着除去のための活性炭の二種類の吸着剤が1本の塔に充てんされている。ここで水分は露点が -50°C 以下、ベンゼン、トルエンは数ppm以下まで除去される。吸着剤の再生は製品水素によって行なわれる。製品水素の一部は再生加熱器④により約 200°C まで加熱されて吸着塔③上部よりはいり、吸着剤を加熱したのち、再生冷却器⑤により常温まで冷却されて製品水素ラインに戻る。加熱された吸着剤は再生加熱器④をバイパスした製品水素によって冷却される。吸着塔③を出た原料ガスは保冷槽⑩にはいり第一冷却器⑥にて水素ガス、メタンガスによって約 -60°C まで冷却される。原料ガスはついで第二冷却器⑦にはいり、フロン冷媒により約 -65°C まで冷却後第三冷却器⑧にはいる。第三冷却器⑧では第一冷却器⑥と同様に低温の製品水素ガス、メタンガスにより約 -145°C まで冷却され、原料ガスの約30%が凝縮液化する。気液混合の原料ガスは深冷氣液分離器⑨にて凝縮液と未凝縮ガスとに分離される。未凝縮ガスは水素濃度90Vol%以上の製品水素ガスとして第三冷却器⑧、第一冷却器⑥を通り原料ガスを冷却して約 0°C で取り出される。一方深冷氣液分離器⑨底部よりの凝縮液化留分は

表4 運転実績例 (Vol.%)

			操業 I	操業 II	操業 III	操業 IV
原料ガス	水素	H ₂	76.26	78.62	81.78	74.39
	窒素	N ₂	0.32	0.24	0.22	0.32
	酸素	O ₂	0.01	trace	0.01	0
	メタン	CH ₄	20.92	18.64	15.44	22.12
	エタン	C ₂ H ₆	2.28	2.36	2.36	2.93
	プロパン	C ₃ H ₈	0.20	0.14	0.18	0.20
水素ガス	水素	H ₂	88.80	92.04	90.84	92.67
	窒素	N ₂	0.30	0.31	0.30	0.22
	メタン	CH ₄	10.90	7.65	8.86	7.11
メタンガス	水素	H ₂	3.35	3.32	1.07	1.33
	窒素	N ₂	0.22	0.18	0.20	0.24
	酸素	O ₂	0.01	0.01	0.01	0
	メタン	CH ₄	78.26	80.56	81.03	79.28
	エタン	C ₂ H ₆	18.15	15.24	16.73	19.15
	プロパン	C ₃ H ₈	0.01	0.69	0.96	trace

表5 製品水素ガス純度の一例 (Vol.%)

		①	②	③	④	⑤	⑥
水素	H ₂	90.84	88.80	92.67	92.04	95.85	90.86
窒素	N ₂	0.30	0.30	0.22	0.31	0.51	0.18
酸素	O ₂	—	—	—	—	0.05	—
メタン	CH ₄	8.86	10.90	7.11	7.65	3.59	8.96

表6 吸着塔出入口ベンゼン濃度

		吸着塔入口		吸着塔出口	
		ppm		ppm	
①	400<	0	④	400<	0
②	400<	0	⑤	400<	0
③	800<	0	⑥	400<	0

約 2 kg/cm²G に膨張後、水素ガス同様第三冷却器⑧、第一冷却器⑥を通り原料ガスを冷却して約 0°C のメタンガスとして取り出される。

6. 運転結果

装置の据付は予定どおり昭和 43 年 9 月末に完了し、約 10 日間の試運転でトラブルもなく性能を満足していることが確認され、直ちに営業運転にはいった。

6.1 起動時間

起動時間は原料ガスの流量、組成によって変化するが試運転実績では約 17 時間を要したが、起動時間を短縮することは可能である。

6.2 物質収支

表 4 は本装置の運転実績の一例を示したもので、ガスの組成分析はガスクロマトグラフによった。

6.2.1 原料ガス

図 6 は原料ガスの比重変化の一例を示したものである。表 4、図 6 から明らかなように原料ガスの組成変動がかなりあることがわかる。しかし本装置はこのような過酷な原料ガスの組成変動にもかかわらずなんら問題なく操業を続けることができ、非常に組成変動に対し強いフレキシビリティを持った装置であることがわかった。

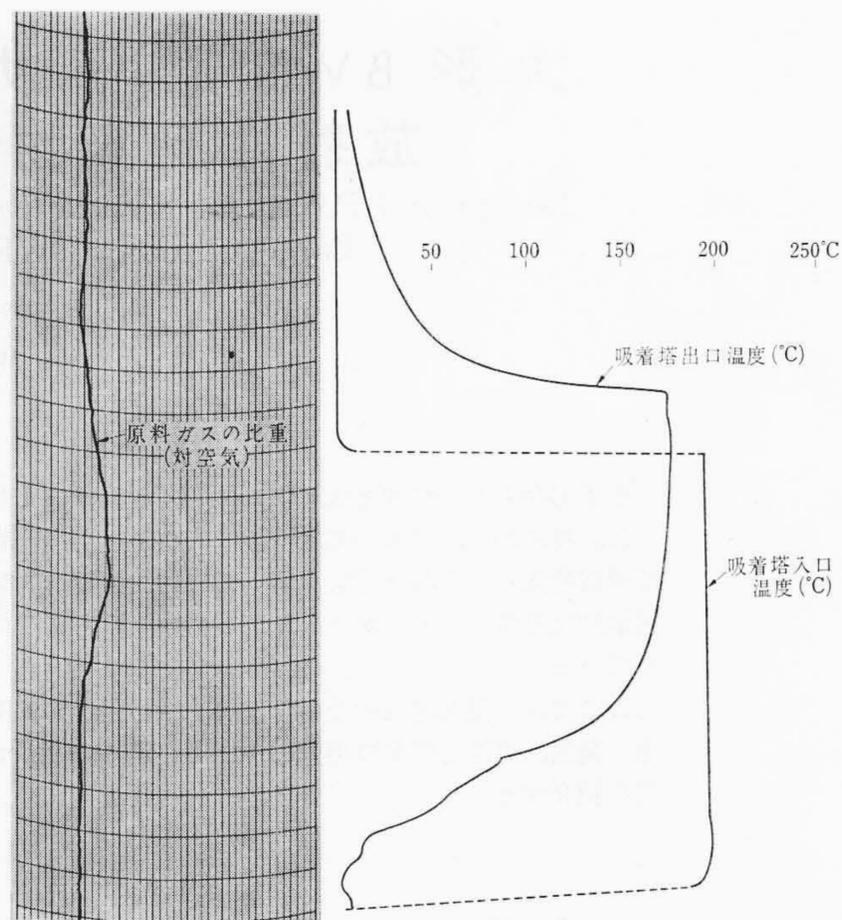


図6 原料ガスの比重変化

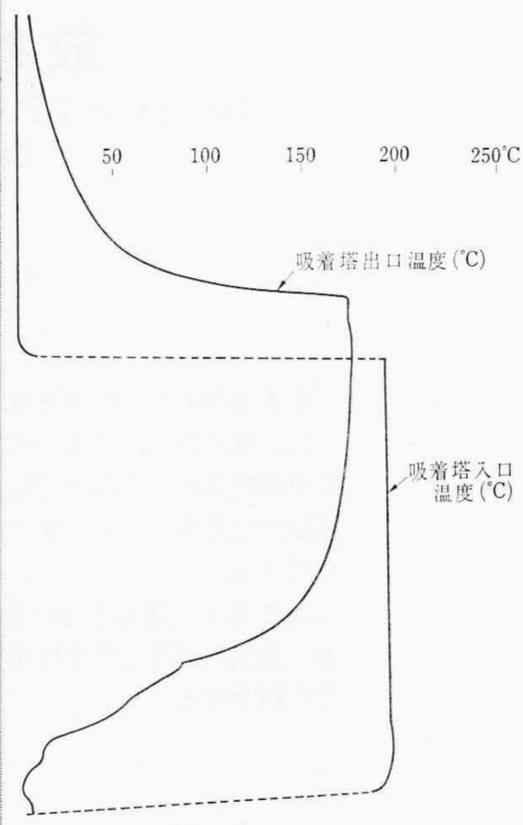


図7 吸着塔再生温度分布

6.2.2 製品水素ガス

保証運転 48 時間中の製品水素ガスの純度は表 5 に示すとおりである。製品水素ガスの純度は深冷部の最終深冷器の出口温度によって決定され、この温度は深冷気液分離器で分離された液化メタン留分の膨張後の温度に左右されるものであるが、表 4、図 6 に示すような原料ガスの組成変動がかなりあったにもかかわらず、じゅうぶん 90 Vol% の水素純度を確保することができた。

6.3 吸着塔

6.3.1 吸着塔ベンゼン濃度

保証運転期間中の吸着塔出入口のベンゼン濃度は表 6 に示すとおりである。出口でベンゼンは検知されていない。ガス中のベンゼン濃度は北川式検知管を用いて分析した。

6.3.2 吸着塔の再生

図 7 は吸着塔の再生時の出入口再生ガスの温度記録を示したものである。

7. 結 言

川鉄化学株式会社水島工場に納入した水素精製装置は昭和 43 年末に行なわれた保証運転において優秀な成績を納め引き渡しを完了した。その後トラブルもなく現在好調に運転を続けている。

終わりにのぞみ本装置の開発に絶大なるご協力を賜った川崎重工業株式会社化工機設計課中山副課長、植田係長、川鉄化学株式会社水島工場化成課岡本課長、高橋課長代理、広瀬係長に深甚なる謝意を表わす次第である。

参 考 文 献

- (1) Alvin L. Benham and Donald L. Katz, A. I. Ch. E. Journal 3, No. 1 p. 33 (1957)
- (2) 木村, 沼田: 石油と石油化学 13 巻, 7 号, p. 108 (1989)